

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-041147

(43)Date of publication of application : 13.02.1996

(51)Int.Cl.

G08F290/06  
G08F 2/50  
G08G 18/67

(21)Application number : 06-175013

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
NIPPON TOKUSHU COATING KK

(22)Date of filing : 27.07.1994

(72)Inventor : WATANABE TAKESHI  
MATSUMURA NORIO  
UKAJI TAKASHI

## (54) RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL THREE-DIMENSIONAL SHAPING

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin compsn. for optical three-dimensional shaping which gives a shaped article excellent in shaping accuracy in the direction of light travelling, hardly exhibiting deformation, and excellent in mechanical characteristics.

CONSTITUTION: This compsn. contains a urethane (meth)acrylate oligomer, an ethylenically unsatd. monomer, and a photopolymerization initiator of which the light absorption in the wavelength region of light used for photopolymerization increases in curing.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3356553

[Date of registration] 04.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41147

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/06	MRX			
2/50	MDQ			
C 0 8 G 18/67	NFA			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-175013	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月27日	(71) 出願人	592109732 日本特殊コーティング株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72) 発明者	渡辺 毅 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	松村 礼雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学的立体造形用樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) エチレン性不飽和基を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(B) エチレン系不飽和モノマーおよび(C) 重合に用いる光の波長領域における光吸収が硬化中に増大する物質を含有する光学的立体造形用樹脂組成物。

【効果】 光学的立体造形法により、光の進行方向に関する成形精度に優れ、変形が小さく、力学的特性に優れた造形物を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ウレタン(メタ) アクリレートオリゴマー、(B) エチレン系不飽和モノマーおよび

(C) 光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大する光重合開始剤を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項2】 (A) ウレタン(メタ) アクリレートオリゴマー、(B) エチレン系不飽和モノマー、(D) 光重合開始剤および(E) 光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大する感熱色素を含有する

ことを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項3】 (A) ウレタン(メタ) アクリレートオリゴマー、(B) エチレン系不飽和モノマー、(D) 光重合開始剤および(F) 光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大するフォトクロミック色素を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光学的立体造形用樹脂組成物に関し、詳細には光の照射によって光重合により硬化し、光照射方向の成形精度に優れ、かつ強度や耐熱性等の機械的特性に優れた立体的造形物を作製することができる光学的立体造形用樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光学的立体造形法は、例えば特開昭60-247515号公報に開示されているように、光硬化性液状物質に必要なエネルギー供給を選択的に行って、所望形状の立体造形物を形成する方法である。このような方法またはその改良技術が、米国特許明細書第4, 575, 330号(特開昭62-35966号公報)、特開昭62-101408号公報、特開平5-24119号公報等に開示されている。

【0003】この立体造形法の代表的な例としては、容器に入れた光硬化性液状物質の液面に、所望のパターンの硬化層が得られるように、光、例えば紫外線レーザーを選択的に照射して硬化層を得、次に該硬化層の上に光硬化性液状物質を層状に供給し、次いで前記と同様に光を選択的に照射して前記の硬化層と連続した硬化層を形成する。この積層操作を繰り返すことにより、最終的に所望の立体造形物を得る方法が挙げられる。この立体造形法は、作製する造形物の形状が複雑な場合でも、容易にしかも短時間で目的の造形物を得ることができるため注目されている。

【0004】従来、この立体造形法に用いられる光硬化性液状物質としては、変性ポリウレタン(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、カチオン重合性エポキシ樹脂等を含有する組成物が知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような立体造形法に用いられる樹脂組成物においては、造形を迅速に行うため、未硬化状態での粘度が低く、また各種の光を照射した際、迅速に硬化することが要求される。また成形中の樹脂組成物による膨潤や、樹脂組成物の硬化収縮に起因する反り、引け、張り出し部の持ち上がり等の変形が小さいことが望まれる。さらに、この立体造形法によって製造された造形物は、デザインを検討するためのモデルや機械部品の試作等に使用されるが、特に機械部品の試作に使用するためには、設計図に忠実な微細加工と寸法精度および、使用条件に耐え得る十分な機械的強度や耐熱性が要求される。

【0006】しかしながら、これまで樹脂組成物液面の水平方向の寸法精度は使用するレーザー走査精度を向上すること等によりある程度解決できたが、樹脂組成物液面の垂直方向の精度を向上させることは困難であった。例えば、張り出し部分を有する形状を立体造形法により製造しようとする場合、積層を繰り返すうちに張り出し部分下部に過剰の光エネルギーが与えられ、設計寸法以上に樹脂が硬化してしまうという現象が起こる。また円形の横穴を有する形状を立体造形法により製造しようとする場合、積層中の過剰な光エネルギーが横穴上部に与えられ、光照射方向に対して設計寸法より小さい直径を持つ横穴が形成されるという現象が起こる。これらの過剰硬化部分は、従来、レーザー走査のための入力CADデータの補正等により回避されてきたが、形状の複雑化、微細化に伴い入力CADデータの補正だけで対応するのが困難になってきた。

【0007】従って本発明の目的は、光学的立体造形用樹脂に要求される特性を満足し、特に得られる成形物の光照射方向の成形精度がよい光学的立体造形用樹脂組成物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(B) エチレン系不飽和モノマーおよび(C) 光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大する光重合開始剤を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物を提供するものである。

【0009】また、本発明は、上記(A)成分、(B)成分、(D)光重合開始剤および(E)光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大する感熱色素を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物を提供するものである。さらに、本発明は、上記(A)成分、(B)成分、(E)成分および(F)光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大するフォトクロミック色素を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物を提供するものである。

【0010】本発明で使用する(A)成分のウレタン

(メタ) アクリレートオリゴマーは、ジオール(イ)、ジイソシアネート(ロ)および(メタ) アクリロイル基を有する化合物(ハ)を反応させて得られる。

【0011】ここで用いるジオール(イ)としては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、変性ポリオルガノシロキサンポリオール等が挙げられ、好ましいものとしてはポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシテトラメチレンジオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレン-オキシエチレン共重合ジオール等が挙げられる。またポリエステルジオールとしては、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、1, 6-ヘキサレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3-メチルペンタンジオール、ノナンジオール等の2価アルコールと、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の2塩基酸とを反応させて得られるものが挙げられる。ポリカプロラクトンジオールとしては

ε-カプロラクトンと、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、1, 6-ヘキサレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール等のジオールとを反応させて得られるものが挙げられる。さらにポリカーボネートジオールとしては、DN-980、DN-981、DN-982、DN-983(以上、日本ポリウレタン社製)、PC8000(米国PPG社製)、PNOC(クラレ社製)等の市販品を挙げることができる。これらのジオールのうちで特に好適に使用されるものは、ポリエーテルジオールである。

【0012】またジイソシアネート(ロ)としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-ソクロヘキシルイソシアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、6-イソプロピル-1, 3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等を例示することができ、好ましくは、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0013】さらに(メタ) アクリロイル基を有する化合物(ハ)としては、水酸基を有する(メタ) アクリル系化合物を使用でき、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、ヒドロキシオクチル(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ) アクリレート、グリセリンジ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシ(メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ) アクリレート等が挙げられる。またアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート等のグリシジル基含有化合物と(メタ) アクリル酸との付加反応により得られる化合物も使用できる。

【0014】また、上記ジオール(イ)に対して、ジアミン、例えばエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ヘテロ原子を含むアミン、ポリエーテルジアミンなどを併用してもよい。なお、これらのジアミンの使用量は、通常上記ジオール(イ)100重量部に対して50重量部以下である。

【0015】本発明に用いるウレタン(メタ) アクリレートオリゴマーの製造方法の例としては、ジイソシアネートとジオールとを反応させて末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを製造し、これに水酸基を有する(メタ) アクリレートを反応させて製造する方法；ジイソシアネートと水酸基を有する(メタ) アクリレートを反応させて末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを製造し、これにジオールを反応させて製造する方法等を挙げることができる。

【0016】このウレタン(メタ) アクリレートオリゴマーの製造においては、ジオールに対して二官能以外のポリオール、ジイソシアネートに対して二官能以外のポリイソシアネートまたはジアミンに対して二官能以外のポリアミンを生成物がゲル化しない程度に併用することができ、通常、その併用量は、ジオール、ジアミンまたはジイソシアネート100重量部に対して、各30重量部以下である。ここにおける二官能以外のポリオールとしては、例えばグリセリンとプロピレンオキサイドの付加生成物、グリセリン、1, 2, 3-ペンタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、トリ(2-ヒドロキシポリオキシプロピル)ポリシロキサン、ポリカプロラクトントリオール、ポリカプロラクトンテトラオール、1分子中に2個を超える数の水酸基を有する液状ポリブタジエンまたは該ポリブタジエンの水添物等を挙げることができる。また、二官能以外のポリアミンとしては、例えばジエチレントリアミン、1, 2, 3-トリア

ミノプロパン、ポリオキシプロピレンアミン等を挙げることができ、二官能以外のポリイソシアネートとしては、例えばポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリフェニルメタン4, 4', 4"-トリイソシアネート等を挙げることができる。

【0017】本発明で用いる(A)成分のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの数平均分子量は、通常600~20000、好ましくは600~5000、特に好ましくは、800~3000である。数平均分子量が600未満では、硬化時の収縮および形成時の変形が大きくなり、さらに硬化物が脆くなる。また、数平均分子量が20000を超えると、樹脂組成物の粘度が高くなり、取扱いにくくなる。

【0018】本発明に用いるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、上記数平均分子量600~20000のものに対して数平均分子量800以下、好ましくは、250~800の低分子量ウレタン(メタ)アクリレートを併用することが機械的強度と耐熱性とをさらに向上させるために望ましい。

【0019】また、本発明においては、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーに対してエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーを併用することもできる。

【0020】このエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーは、種々の骨格を有するエポキシ基含有化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応によって得られるオリゴマーである。ここで、エポキシ基含有化合物としては、例えばビスフェノールAにエピクロルヒドリンを反応させて得られるジグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によって得られるジグリシジルエーテル化合物、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル等を挙げることができ、ビスフェノールAにエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が好ましい。

【0021】エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーの数平均分子量は、通常400~2000、好ましくは400~1000である。

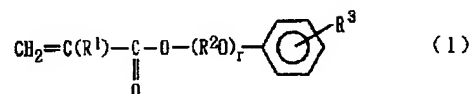
【0022】本発明の組成物において、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの含有量は、通常、5~70重量%、好ましくは、10~60重量%である。このものの含有量が多すぎると組成物の粘度が高くなりすぎたり、成形時の変形が大きくなり、硬化物が脆くなったりする等の不都合を生じる場合がある。また少なすぎると、成形に際して造形物の樹脂組成物による膨潤が大きくなり、硬化物の耐熱性が低下する等の不都合を生じる場合がある。

【0023】(B)成分のエチレン系不飽和モノマーとしては、単官能性モノマーおよび多官能性モノマーが使用される。単官能性モノマーとしては、例えばアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、7-アミノ

−3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブROMフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブROMフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブROMフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブROMフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブROMフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール(メタ)アクリレート、および下記式(1)~(3)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0024】

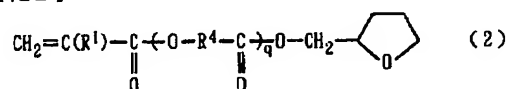
【化1】



【0025】〔式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基であり、R<sup>2</sup> は炭素数2~6のアルキレン基、好ましくは2~4のアルキレン基を示し、R<sup>3</sup> は水素原子または炭素数1~12のアルキル基、好ましくは1~9のアルキル基を示し、rは0~12、好ましくは1~8の整数である。〕

【0026】

【化2】



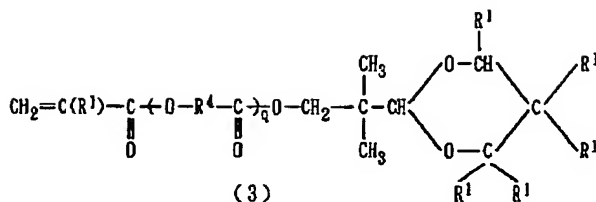
【0027】〔式中、R<sup>1</sup> は前記と同じものを示し、R<sup>4</sup> は炭素数2~8のアルキレン基、好ましくは2~5のアルキレン基を示し、qは1~8、好ましくは1~4の

整数である。]

[0028]

\* [化3]

\*



[0029] [式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$  および  $\alpha$  は前記と同じものを示す。]

[0030] これらの化合物の中でも、(メタ) アクリロイルモルフォリン、イソボルニル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ) アクリレート等が好ましい。

[0031] 上記式(1)~(3)で表わされる化合物の市販品としては、例えばアローニクスM-111、M-113、M-117(以上、東亜合成化学社製)、KAYARAD TC110S、R-629、R-644(以上、日本化薬社製)、ビスコート3700(大阪有機化学社製)などが挙げられる。

[0032] 多官能モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメチレンジ(メタ) アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ(メタ) アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ) アクリレート、トリプロピレンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ) アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ポリエステルジ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート等を挙げることができる。これらの化合物の中でも、トリシクロデカンジメチレンジ(メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリプロピレンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート等が好ましい。

[0033] これら多官能モノマーの市販品としては、例えばユビマーUV、SA1002(以上、三菱油化社製)、ビスコート700(大阪有機化学社製)、KAYARAD R-604、DPCA-20、DPCA-3

10 0、DPCA-120、HX-620、D-310、D-330(以上、日本化薬社製)、アローニクスM-210、M-215、M-315、M-325(以上、東亜合成社製)等が挙げられる。

[0034] 本発明の組成物において、エチレン系不飽和モノマーの含有量は、通常、20~70重量%、好ましくは30~50重量%である。このものの含有量が少なすぎると組成物の粘度が高くなり過ぎたり、硬化性が低下したりする。また、多すぎると硬化時における収縮が大きくなったり、硬化物の強度、耐熱性等の力学的性質が低下する傾向がある。

20 [0035] 本発明に用いる、ウレタン(メタ) アクリレートオリゴマーおよびエチレン系不飽和モノマー中に含まれるエチレン性不飽和結合の重合反応を開始するためには光重合開始剤を添加する必要がある。光重合開始剤は、光照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであり、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンジルメチルケタール、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオフェニル)]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(1-ヒドロキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、およびBTTBとキサントン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせ等を使用することができる。これらのうち、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール、2,4,6-

トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が好ましい。

【0036】光重合開始剤のうち、光重合に用いる波長領域における光吸収が光重合中に増大する光重合開始剤（以下「特定光重合開始剤」という）は、(C)成分として用いられ、好ましくは、光照射前の樹脂組成の吸光係数を $\varepsilon_0$ 、光照射後の硬化物の吸光係数を $\varepsilon$ としたとき、 $\varepsilon/\varepsilon_0$ の値が1.1～10倍、特に好ましくは1.2～5倍増加する光重合開始剤である。 $\varepsilon/\varepsilon_0$ の値が1.1倍未満では、光透過量の変化が小さく、本発明の効果を発揮しにくく、10倍を超えると硬化層中の光照射方向に硬化度分布が生じて、造形物内の均一な力学特性や十分な硬化速度を得ることができなくなる。

【0037】特定光重合開始剤としては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-2-(フェニルメチル)-1-ブタノン等が挙げられる。特に2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンが好ましく照射光の進行方向に関して優れた成形精度を達成できる。

【0038】特定光重合開始剤は、本発明の組成物中に、通常0.01～10重量%であり、好ましくは0.05～5重量%配合される。配合量が0.01重量%未満では光吸収量の変化が小さすぎて、光照射方向の成形精度を向上することができず、10重量%を超えると光吸収量が大きすぎて、十分な硬化深さを得ることができない。

【0039】一方、特定光重合開始剤以外の光重合開始剤を用いる場合は、(E)光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大する感熱色素（以下「特定感熱色素」という）または(F)光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大するフォトクロミック色素（以下「特定フォトクロミック色素」という）を含有せしめることが必要である。なお特定感熱色素または特定フォトクロミック色素の $\varepsilon/\varepsilon_0$ 値は、特定光重合開始剤と同様の範囲のものが好ましい。なお、特定光重合開始剤が含まれる場合であっても、特定感熱色素または特定フォトクロミック色素を併用してもよい。

【0040】特定感熱色素としては、例えば3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド等のフタリド系化合物、3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-

7-クロロフルオラン、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-メチル-6-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-アアニリノラクタム、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、2-[3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロロアニリノ)キサントール]-安息香酸ラクタム、3-ジエチルアミノ-6,8-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロアニリノフルオラン、3-(ジエチルアミノ)-7-(N,N-ジベンジルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン-3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-ア(4'-ニトロアニリノ)ラクタム等のフルオラン系化合物、3,7-ビス(ジエチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノチアジンのフェノチアジン系化合物および1,3,3-トリメチルインドリン-2,2'-スビロ-6'-ニトロ-8'-メトキシベンゾピランのベンゾピラン系化合物が挙げられる。

【0041】また、特定感熱色素を効率的に作用させるためにビスフェノールA、p-フェニルフェノール等の顕色剤を併用することもできる。

【0042】特定感熱色素量は、本発明の組成物中に、通常、0.1～5重量%、好ましくは0.5～2重量%配合される。配合量が少なすぎると、光吸収量の変化が小さく光照射方向の成形精度を向上することができず、多すぎると光吸収が大きすぎて十分な硬化深さを得ることができない。

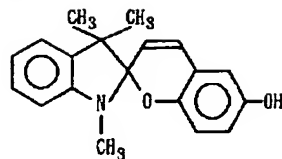
【0043】また、特定フォトクロミック色素としては、スビロピラン系化合物、ジヒドロインドリジン系化合物、フルキド系化合物、芳香族多環系化合物、チオインジゴ系化合物およびピオローゲン系化合物が挙げられる。特に好ましいものとしては、下記式(4)～(5)で表わされる化合物が挙げられ、市販品としては日本化薬社製Kayact Luminous C-B等が挙げられる。

【0044】

【化4】



11



(4)

【0045】特定フォトクロミック色素は、本発明の組成物中に通常、0.01～3重量%、好ましくは0.05～1重量%配合される。配合量が少なすぎると光吸収量の変化が小さく光照射方向の形成精度を向上することができず、多すぎると光吸収が大きすぎて十分な硬化深さを得ることができない。

【0046】上記特定感熱色素または特定フォトクロミック色素を用いる場合の光重合開始剤の配合量は、本発明の組成物中、通常、0.01～10重量%、好ましくは1～8重量%、特に好ましくは2～7重量%である。配合量が多すぎると組成物の硬化特性や硬化物の物性、取り扱い等に悪影響を及ぼすことがあり、少なすぎると硬化速度や解像度が低下することがある。

【0047】本発明の組成物においては、上述した成分以外にも、必要に応じて、硬化性を妨げない範囲において、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン等のアミン系化合物から成る増感剤（重合促進剤）、ビニルエーテル類、ビニルスルフィド類、ビニルウレタン類、ビニルウレア類等の反応性希釈剤を配合することができる。また、その他の添加剤として、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン/ブタジエンスチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等のポリマーないしオリゴマーを配合することができる。さらにフェノチアジン、2,6-ジメチル-4-メチルフェノール等の重合禁止剤や、その他レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、無機充填剤、樹脂粒子、顔料、染料等を配合することができる。

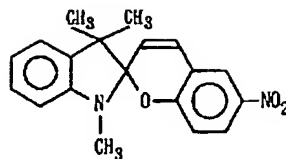
【0048】本発明の組成物は、各種成分を均一に混合することによって調製され、通常、25℃における粘度が20～5000cps、好ましくは20～4000cps、特に好ましくは20～3000cpsの範囲とする。

【0049】本発明の組成物は、光学的立体造形法における硬化性液状物質として好適に使用される。すなわち、この樹脂組成物の特定箇所、可視光、紫外光、赤外光等の光を選択的に照射して硬化に必要なエネルギーを供給することにより、所望形状の立体造形物を得ることができる。

【0050】硬化のための光を組成物の特定箇所に選択的に照射する方法は特に制限されず、種々の方法によ

(7)

12



(5)

て行うことができる。例えばレーザー光、レンズ、鏡等を用いて得られた収束光等を、特定箇所照射する方法、比収束光を一定パターンのマスクを介して照射する方法等を採用することができる。ただし、微細加工や加工精度が要求される場合には、収束光の大きさを最小にすることが望ましく、このような場合にはレーザー光を使用することが好適である。さらに、光の照射を受ける組成物の特定箇所は、容器に入れられた組成物の液面、容器の側壁ないし底壁と接している組成物の面あるいは組成物中でもよい。組成物の液面または容器壁との接触面に光を照射するには、光を外部から直接または透明な器壁を通して照射すればよく、組成物中の特定箇所に照射する場合には、光ファイバー等の導光体を用いて照射を行えばよい。

【0051】また上記の光学的立体造形法においては、通常、組成物の特定箇所を硬化させた後、被照射位置を、既に硬化した部分から未硬化部分に連続的にまたは段階的に移動させることにより、硬化部分を所望の立体形状に成長させることができる。この被照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば光源、組成物を収容している容器あるいは組成物の硬化部分の少なくとも何れかを移動させたり、また該容器に未硬化の組成物を追加する等の方法によって行うことができる。

【0052】本発明の組成物を用いて立体造形物を得る代表的な方法としては、液状である本発明の組成物に、所望のパターンを有する硬化層が得られるように光を選択的に照射して硬化層を成形し、次に該硬化層に隣接する未硬化の組成物に同様に光を照射して先に成形された硬化層と連続する新たな硬化層を成形し、この積層操作を繰り返すことにより、最終的に目的とする立体形状の造形物とする方法を挙げることができる。

【0053】成形された立体造形物は、反応に用いた容器から取り出し、該造形物の表面に残存する未反応の化合物を除去した後、必要に応じて洗浄する。この洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類に代表される有機溶剤や、熱硬化性あるいは光硬化性の低粘度（1000cps以下、好ましくは100cps以下）の液状樹脂を使用することができる。また立体造形物に透明性を付与したい場合には、前記の熱硬化性あるいは光硬化性の液状樹脂を洗浄剤として使用することが望ましい。またこの場合には、洗浄に使用した樹脂の種類に応じて、洗浄後に、熱または光でポストキュアを行う必要がある。なお、ポストキュアは、表面の樹脂を硬化させるのみならず、立体造形物

の内部に残存する可能性のある未反応の樹脂組成物をも硬化させる効果を有しているため、有機溶剤により洗浄した場合にも行うことが好適である。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0055】製造例1

オリゴマーI〔ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー〕の調製：攪拌機のついた反応容器に、イソボルニルアクリレート200g、2,4-トリレンジイソシアネート566g、ジブチル錫ジラウレート2g、および2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール3gを仕込んだ。次いで、反応容器を冷却しながら、ヒドロキシエチルアクリレート377gを、内温が25℃を超えないように攪拌しながら徐々に添加した。添加終了後、内温を20～40℃に保ちながら、さらに1時間攪拌した。

【0056】について、ポリオキシテトラメチレングリコール（分子量650）1057gを添加し、60℃で5時間、攪拌を続けた。残留イソシアネート基が0.1重量%以下であることを確認した後、内容物を取り出し、両末端にアクリロイル基が結合したウレタンアクリレート（数平均分子量1230）のイソボルニルアクリレート溶液を得た。ここで得られたウレタンアクリレートをオリゴマーIとする。ここでウレタンアクリレートとイソボルニルアクリレートとの重量比は、100/10であった。

【0057】製造例2

オリゴマーII〔ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー〕の調製：製造例1と同様に、イソボルニルアクリレート200g、イソフォロンジイソシアネート530g、ジブチル錫ジラウレート2gおよび2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール3gを反応容器に仕込み、冷却しながら、これにヒドロキシエチルアクリレート277gを内温が25℃を超えないように攪拌しながら徐々に添加した。さらに、ジオール成分としてポリオキシテトラメチレングリオールの代わりにポリ（3-メチルペンタンジオールアジベート）（分子量1000、クラレ社製 商品名クラポールP1010）1193gを用い、製造例1と同様にしてウレタンアクリレート（数平均分子量1676）のイソボルニルアクリレート溶液を調製した。ここで得られたウレタンアクリレートをオリゴマーIIとする。ここでウレタンアクリレートとイソボルニルアクリレートとの重量比は、100/10であった。

【0058】製造例3

オリゴマーIII〔ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー〕の調製：製造例1と同様に、イソボルニルアクリレート200g、イソフォロンジイソシアネート1022g、ジブチル錫ジラウレート2g、および2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール3gを仕込んだ。次いで、反応容器を冷却しながら、ヒドロキシエチルアクリレート987gを、内温が25℃を超えないように攪拌しながら徐々に添加した。添加終了後、内温を20～40℃に保ちながら、さらに1時間攪拌し、次いで60℃で5時間攪拌を続けた。残留イソシアネート基が0.1重量%以下であることを確認した後、内容物を取り出し、ウレタンアクリレート（数平均分子量454）のイソボルニルアクリレート溶液を得た。ここで得られたウレタンアクリレートをオリゴマーIIIとする。ここでウレタンアクリレートとイソボルニルアクリレートとの重量比は、100/10であった。

【0059】実施例1～4、比較例1～3

表1に示す組成比で、各成分を60℃で2時間攪拌して、組成物を調製した。実施例1～4の組成物は、何れも透明で低粘度であった。これらの組成物について、次の力学特性を評価し、成形テストを行った。結果を表1に示す。

【0060】ヤング率、破断伸びの測定；

（1）試験片の作成

アプリケーションタを用いてガラス板上に組成物を200μm厚に塗布し、光源としてメタルハライドランプを用い、1J/cm<sup>2</sup>の光を照射して硬化フィルムを得た。次いで、硬化フィルムを23℃、相対湿度50%で24時間状態調製し、試験片とした。

【0061】（2）測定

23℃、相対湿度50%の恒温恒湿内で、前記試験片のヤング率を引っ張り速度1mm/min および標線間25mmの条件で測定した。また23℃における前記試験片の破断伸びを引っ張り速度50mm/min および標線間25mmの条件で測定した。

【0062】造形物の成形精度；図1に示すようなモデルを、光造形装置（ソニー株式会社製、JSC2000型）を用いて成形した（1回の積層厚0.2mm×10回積層）。付着した組成物をエタノールによる洗浄にて除去した後、UVランプを用いてポストキュアを行った（照射線量5J/cm<sup>2</sup>）。次いで、成形物の厚みを測定し、光照射の方向に関する精度を評価した。成形物の厚みは設計どおりであれば、2.0mmとなる。

【0063】

【表1】

	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	1
ウレタンアクリレートオリゴマー				40	
オリゴマーI	40	40	40		40
オリゴマーII	20	20	20	20	20
オリゴマーIII					
エチレン性不飽和モノマー					
イソボルニルアクリレート	23	23	23	23	23
ビニルカプロラクタム	14	14	14	14	14
光開始剤					
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		3	3		3
2, 2-ジメトキシフェニル-2-フェニルアセト	3			3	
フェノン (特定光重合開始剤)					
3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン		0.1			
(特定感熱色素)					
ビスフェノールA (顔色剤)		1			
Kayact Lamirous C-B			0.1		
(特定フォトリソミック色素)					
粘度(cps/25°C)	1700	1700	1800	800	1700
引っ張り弾性率(kg/mm <sup>2</sup> )	120	110	110	140	120
伸び(%)	35	40	40	35	30
	2.3	2.4	2.2	2.3	2.8

【0064】

\*とができる。

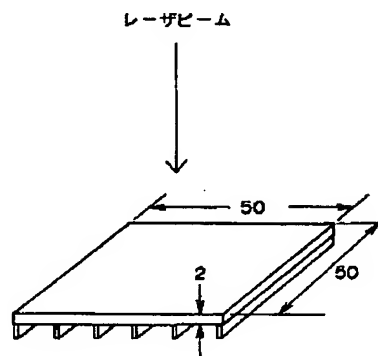
【発明の効果】本発明の光学的立体造形用樹脂組成物

【図面の簡単な説明】

は、光学的立体造形法により、光照射方向の成形精度に 20  
 優れ、硬化物の力学的特性が優れている造形物を得るこ\*

【図1】実施例1～4において、光照射方向の成形精度  
 を測定するために使用する造形物を示す図である。

【図1】



成形精度の造形評価モデル

フロントページの続き

(72)発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年9月4日(2001.9.4)

【公開番号】特開平8-41147

【公開日】平成8年2月13日(1996.2.13)

【年通号数】公開特許公報8-412

【出願番号】特願平6-175013

【国際特許分類第7版】

C08F 290/06 MRX

2/50 MDQ

C08G 18/67 NFA

【F1】

C08F 290/06 MRX

2/50 MDQ

C08G 18/67 NFA

【手続補正書】

【提出日】平成12年11月14日(2000.11.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(B)エチレン系不飽和モノマーおよび(C)光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大する光重合開始剤を含有することを特徴とする光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項2】 (A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(B)エチレン系不飽和モノマー、(D)光重合開始剤および(E)光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大する感熱色素を含有することを特徴とする光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項3】 (A)ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(B)エチレン系不飽和モノマー、(D)光重合開始剤および(F)光重合に用いる光の波長領域における光吸収が光重合中に増大するフォトクロミック色素を含有することを特徴とする光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項4】 光重合開始剤(C)が、光照射前の樹脂組成物の吸光係数を $\varepsilon_0$ 、光照射後の硬化物の吸光係数を $\varepsilon$ としたとき、 $\varepsilon/\varepsilon_0$ の値が1.2~5となる光重合開始剤である請求項1記載の光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項5】 光重合開始剤(C)が、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンおよび/または2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-メルフォリニ

ル)フェニル]-2-(フェニルメチル)-1-ブタノンである請求項1記載の光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項6】 感熱色素(E)が、3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオランである請求項2記載の光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項7】 フォトクロミック色素(F)が、スピロピラン系化合物、ジヒドロインドリジン系化合物、フルキド系化合物、芳香族多環系化合物、チオインジゴ系化合物およびピオローゲン系化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項3記載の光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか1項記載の光学の立体造形用樹脂組成物の硬化物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】上記式(1)~(3)で表わされる化合物の市販品としては、例えばアロニックスM-111、M-113、M-117(以上、東亜合成化学社製)、KAYARAD TC110S、R-629、R-644(以上、日本化薬社製)、ビスコート3700(大阪有機化学社製)などが挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】これら多官能モノマーの市販品としては、例えばユビマーUV、SA1002(以上、三菱油化社製)、ビスコート700(大阪有機化学社製)、KAY

ARAD R-604、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-120、HX-620、D-310、D-330（以上、日本化薬社製）、アロニックスM-210、M-215、M-315、M-325（以上、東亜合成社製）等が挙げられる。

\*【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】

【表1】

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

\*

	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	1
ウレタンアクリレートオリゴマー					
オリゴマーI				40	
オリゴマーII	40	40	40		40
オリゴマーIII	20	20	20	20	20
エチレン性不飽和モノマー					
イソボルニルアクリレート	23	23	23	23	23
ビニルカプロラクタム	14	14	14	14	14
光開始剤					
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		3	3		3
2, 2-ジメトキシフェニル-2-フェニルアセト	3			3	
フェノン（特定光重合開始剤）					
3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン		0.1			
（特定感熱色素）					
ビスフェノールA（顕色剤）		1			
Kayact Lamirous C-B			0.1		
（特定フォトリソミック色素）					
粘度(cps/25℃)	1700	1700	1800	800	1700
引っ張り弾性率(kg/mm <sup>2</sup> )	120	110	110	140	120
伸び(%)	35	40	40	35	30
成形物の厚み(mm)	2.3	2.4	2.2	2.3	2.8

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**